

PROCESS FOR THE PREPARATION OF POLYKETONE FIBRES

Patent Number: ☐ WO9416127 # 3
Publication date: 1994-07-21
Inventor(s): CLOOS PETER JEROEN (NL); TER MAAT HENDRIK (NL); JONGERDEN GERT JAN (NL)
Applicant(s):: AKZO NOBEL NV (NL); CLOOS PETER JEROEN (NL); TER MAAT HENDRIK (NL); JONGERDEN GERT JAN (NL)
Requested Patent: ☐ EP0679201
Application Number: WO1994EP00061 19940107
Priority Number (s): NL19930000060 19930113
IPC Classification: D01F6/30
EC Classification: D01F6/30
Equivalents: ☐ BR9405807, CN1116435, DE69411146D, DE69411146T, ES2120008T, JP8507328T, RU2121017

Abstract

It has been found that fibres can be spun in a simple manner from polyketone polymer solutions by making a thermoreversible gel from a solution of polyketone and a solvent for the polymer having a boiling temperature above 443 K, a melting temperature below 373 K, and a polymer dissolving temperature above 443 K. The thermoreversible gel forms as the solution is cooled. Because of the specific properties of the solvent in combination with the concentration of the polymer and its intrinsic viscosity, a permanently orientable thermoreversible gel is formed by cooling. The polymer crystallises on being cooled, optionally while still in the presence of the solvent. Preferably, so much polymer is dissolved as will give a product of the polymer concentration and $[\eta] < 0,5$ (wherein $[\eta]$ represents the intrinsic viscosity of the polymer) of higher than 0,35 (dl/g) $< 0,5$.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-507328

(43) 公表日 平成8年(1996)8月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I
D 0 1 F 6/30		7199-3B	
C 0 8 L 101/12	L T B	8933-4J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願平6-507581
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)1月7日
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)7月13日
 (86) 国際出願番号 PCT/EP94/00061
 (87) 国際公開番号 WO94/16127
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)7月21日
 (31) 優先権主張番号 9300060
 (32) 優先日 1993年1月13日
 (33) 優先権主張国 オランダ (NL)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), BR, CA, CN, JP, R U, UA, US

(71) 出願人 アクソ ノーベル ナムローゼ フェンノ
 ートシャップ
 オランダ国、6824 ビーエム アンヘム、
 フェルベルウェヒ 76
 (72) 発明者 クロース、ペーター、イエロエン
 オランダ国、6922 エーギー デュイベ
 ン、ベノニ 11
 (72) 発明者 テルマート、ヘンドリック
 オランダ国、7461 ゼットジー リーセ
 ン、ヨースト ファン デン フォンデル
 ストラート 16
 (74) 代理人 弁理士 松井 光夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリケトン繊維の調製法

(57) 【要約】

繊維が、ポリケトンと、443Kを超える沸点、373K未満の融点、及び443Kを超えるポリマー溶解温度を持つポリマーのための溶媒との溶液から熱可逆性ゲルを作ることにより、ポリケトンポリマー溶液から簡単な方法で紡糸され得ることが分かった。熱可逆性ゲルは、溶液が冷却されると形成する。ポリマーの濃度及びその固有粘度と組合って溶媒の特定の性質の故に、永久に配向可能な熱可逆性ゲルが冷却により形成される。任意的に未だ溶媒の存在下に、ポリマーは冷却すると結晶化する。好ましくは、 $0.35 \text{ (dl/g)}^{0.5}$ より大きい、ポリマー濃度と $[\eta]^{0.5}$ (ここで、 $[\eta]$ はポリマーの固有粘度を示す) の積を与えるであろうような量のポリマーが溶解される。

【特許請求の範囲】

1. ポリマーが、443 Kを超える沸点、373 K未満の融点、及び443 Kを超えるポリマー溶解温度を持つ適切な溶媒中に溶解され、そして成形後にポリマー溶液が冷却により熱可逆性ゲルに転換され、そして溶媒が得られた生成物から除去されるどころの、交互するエチレン単位と一酸化炭素単位から成る線状ポリマーの繊維を調製する方法において、成形後に、永久配向可能な熱可逆性ゲルが形成されることを特徴とする方法。

2. ポリマー濃度と $[\eta]^{0.5}$ の積が $0.35 \text{ (dl/g)}^{0.5}$ より高い（ここで、 $[\eta]$ は298 Kでm-クレゾール中で測定される）ような量のポリマーが溶解されることを特徴とする請求項1記載の方法。

3. ポリマー濃度と $[\eta]^{0.5}$ の積が $0.4 \text{ (dl/g)}^{0.5}$ より高いことを特徴とする請求項2記載の方法。

4. ポリマー濃度と $[\eta]^{0.5}$ の積が $0.5 \text{ (dl/g)}^{0.5}$ より高いような量のポリマーが溶解されることを特徴とする請求項3記載の方法。

5. 溶媒が、2-メトキシフェノール、2-ヒドロキシプロピオンフェノン、ジエチレングリコール、ベンジルアル

コール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、アンヒドロエリトリトール、チオジエチレングリコール、5-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-オキサゾリジノン、N-ホルミルピペリジン、ジメチルフタレート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び ϵ -カプロラクタムから成る群からの少なくとも一つの成分を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか一つに記載の方法。

6. 溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ベンジルアルコール、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクタム、ジメチルフタレート及びジプロピレングリコールから成る群からの少なくとも一つの成分を含むことを特徴とする請求項5記載の方法。

7. 溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びベンジルアルコールから成る群からの少なくとも一つの成分を含むことを特徴とする請求項6

記載の方法。

8. 溶媒の沸点が、477 Kを超えることを特徴とする請求項1～7のいずれか一つに記載の方法。

9. 溶媒の融点が、318 K未満であることを特徴とする請求項1～8のいずれか一つに記載の方法。

10. ポリマー溶解温度が、453 K～513 Kの範囲にあることを特徴とする請求項1～9のいずれか一つに記載の方法。

11. ポリマーが、溶媒の沸点以上の温度で溶解されることを特徴とする請求項1～10のいずれか一つに記載の方法。

12. 少なくとも50重量%の溶媒が、抽出以外の手段により、押出された生成物から除去されることを特徴とする請求項1～11のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

ポリケトン繊維の調製法

本発明は、交互するエチレン単位と一酸化炭素単位の線状ポリマーの繊維を調製する方法に関し、該方法において、ポリマーは、443 Kを超える沸点、373 K未満の融点、及び443 Kを超えるポリマー溶解温度を持つ適切な溶媒中に溶解され、ポリマー溶液は、成形後に、冷却により熱可逆性ゲルに転換され、そして溶媒は得られた生成物から除去される。

そのような方法は、国際特許出願国際公開第92/10524号公報から公知であり、それは、エチレン／一酸化炭素コポリマーを、ゲルに基く物品を作るために適するポリマー組成物を製造するための、第二の成分、とりわけ、ポリマーを溶解できかつポリマーを紡糸して繊維にできる成分、及びポリマーを膨脹させかつ繊維製造のために適すると思われる成分と混合することを記述している。

この非常に一般的な記述によれば、上記のポリマー溶解手段を使用して糸のような熱可逆性ゲルを調製することができる。しかし、該物質のいずれも、実用に容易に適さないことが判った。例えば、言及された溶媒及び膨脹剤の多くは低沸点を持ち、そのことは、冷却すると、溶液中でのポリマーのゆっくりした結晶化を招く。もし、より高い濃度が採用されるなら、あまりたやすくポリケトン溶解し

ないことことが、実際問題として判明したところの溶媒が、また記述されている。そのような溶媒から調製される良好な品質の繊維のただ一つの実施例も提供されていない。高濃度の溶液が調整されるただ一つの実施例は、溶媒として安息香酸を使用する。しかし、この溶媒は、溶液が冷えるときに溶媒結晶化とポリマー結晶化の間の干渉のために、良好な品質の繊維の調製のために不適切であることが分かった。上記干渉は、得られるべき生成物の機械的性質において不利な効果を有する。安息香酸はポリケトンポリマーを分解することが、更に分かった。

これらの欠点がない方法が、今発見された。開始の段落中で述べらたタイプの本発明の方法は、好ましい機械的性質のポリケトン繊維を調製するおおいに経済性のある方法を提供し、そして永久配向可能な熱可逆性ゲルが形成されることを

特徴とする。

この方法において、比較的貧なポリマー溶媒が使用され、ここで、ポリマーの分子鎖の十分かつ均質な混ぜ合わせを与えるであろうような溶媒中での高いポリマー濃度が選択される。溶媒が除去される必要なしに、ポリマーは冷却すると結晶化する。即ち、溶媒の除去なしにゲルの延伸を可能にするであろうような性質の熱可逆性ゲルが、冷却により形成される。延伸プロセスは、ポリマーの分子鎖を永久配向するように働く。

この新規な方法によれば、好ましい機械的性質を持つ繊維を高速度でかつ多量に得ることができ、そして繊維から

溶媒は比較的容易に除去され得る。

一般に、ポリマー濃度と $[\eta]^{0.5}$ の積が $0.35 \text{ (dl/g)}^{0.5}$ より高いような多量のポリマーが、永久配向可能な熱可逆性ゲルを調製するために溶解される。この方法において、 $[\eta]$ は、m-クレゾール溶液中、298 Kで測定された。

国際特許出願国際公開第92/10524号公報が、高濃度溶液を調製する可能性を非常に一般的に述べていることは、事実であるけれども、言及された手段の微小割分が永久配向可能な繊維がそれから作られ得るところのポリマーのための溶媒を形成するという主張は立証されておらず、また何時及び／又はいかにこれらが得られうるかもまた示されていない。

今発見された方法は、次の要素、即ち、適切な固有粘度のポリケトンポリマー、その中でポリマーが比較的小さい流体力学体積をとるところの普通の又は貧でさえある溶媒、及び比較的高い温度でかつ強力な機械攪拌でポリマー及び溶媒を十分に混合するための装置を含む。流体力学体積は、処理温度での特定の溶媒中におけるポリケトンポリマーの固有粘度と平均分子量の積として定義される。

発見された方法によれば、これらの要素は、次のように利用される。即ち、均一な溶液が分子鎖の重なりを有するであろうような濃度で形成され、該分子鎖の重なりは溶液の結晶化温度未満まで冷却した後に維持され、その均一な溶液は押出され、そ

して得られた押し出し物は、それが、結晶核の形成の故に冷却されるので速やかにゲルになって、熱可逆的ゲルの形成を起し、該熱可逆的ゲルは、少なくとも6の延伸比(λ)まで延伸可能であり、かつ6~13の間の延伸比まで延伸されることにより、 $10/9 \cdot \lambda - 2.5$ (N/tex)以上の初期モジュラスを持つ配向された繊維を製造する。

好ましくは、 $10/9 \cdot \lambda - 1.75$ (N/tex)より高い初期モジュラスを持つ配向された繊維が得られる。更に好ましい実施態様においては、初期モジュラスは少なくとも $10/9 \cdot \lambda - 1$ (N/tex)であるが、 $10/9 \cdot \lambda + 4$ (N/tex)より小さいであろう。最適な配向された繊維は、

$$0.259 + 1.752 \cdot \lambda - 0.114 \cdot \lambda^2 - 0.00625 \cdot \lambda^3 - 0.00009 \cdot \lambda^4$$

を少なくとも満足するところの初期モジュラスを有するであろう。

このように、本発明において、もし該ゲルが少なくとも6の延伸比まで延伸可能であるなら、そしてもし該ゲルから6~13の間の延伸比に関して $10/9 \cdot \lambda - 2.5$ (N/tex) ~ $10/9 \cdot \lambda + 4$ (N/tex)の範囲の初期モジュラスを持つところの配向された繊維が得られうるなら、永久に配向可能な熱可逆性ゲルが形成される。

今発見された方法は、とりわけ、それが従来のゲル紡糸の欠点を受けず、かつ非常に経済的に有利な溶融紡糸方法に非常に接近する故に、非常に優れている。これは、ポリ

マー溶融法のために要求される温度でのポリマーの分解のために溶融処理できない、エチレン単位及び一酸化炭素単位を含むポリマーのタイプのためにとりわけ有利である。

使用される溶媒は、一般に、ポリマーのためにいわゆる貧溶媒であると思われるものである。これらの溶媒の沸点は443 Kを超え、より好ましくは453 Kを超え、そして最も好ましい実施態様においては477 Kを超える。これらの溶媒は、443 Kを超える温度、好ましくは453 Kを超える温度、そして最も好ましくは477 Kを超える温度まで加熱しなければ、ポリマーを完全には溶

解しないであろう。殆どの場合に、実質的に完全なポリマー溶解を生ずる温度は溶媒の沸点より低く、従って、溶解プロセスは大気圧下で容易に実行され得る。多くの溶媒の場合に、ポリマー溶液を調製するための適切な方法は、溶媒の沸点以上の溶解温度を選択することにある。そのような方法は、例えばベンジルアルコールが溶媒として使用されるとき、有利に実行され得る。沸点を5 Kより多く超えない温度において、100 kPaを超える圧力下での操作は、全ての場合において要求されないであろう。しかし、より高い温度で、この要求は常にあるであろう。

特定の溶媒中でのポリケトンの溶解温度は、約7の固有粘度を持つポリケトンの5～10重量%の実質的に完全な溶解がその特定の溶媒中で観察されるところの温度として定義される。

ポリマー濃度と $[\eta]^{0.5}$ の積が0.35 (dl/g)

0.5 より高いようなポリマー濃度を選択することは、ポリマーの分子鎖が、結晶化すると所望の熱可逆性ゲルを形成するのに十分に混ぜ合わされているところの溶液を与えるであろう。 $[\eta]$ は、298 Kの温度でm-クレゾール溶液中で測定される。この式において、ポリマー濃度は、溶液中のポリマーの重量割合として表現されている。

非常に満足な方法は、溶液の結晶化温度が398 Kと溶媒の沸点間にあるようにポリマー濃度を選択することよりなる。より低いポリマー濃度で上記の特性を満足する溶媒を使用することは均一な溶液が得られることを可能にするであろう。一方、本発明に従う溶媒のそのような低濃度溶液は冷却すると相分離をもたらすであろうことが分かった。そのような冷却された溶液の場合に、永久に配向可能な熱可逆性ゲルのことを言うことはもはやできない。そのような低濃度溶液から得られた生成物は、使用のために不十分な機械的性質を有する。このことは、欧州特許第456,306号公報中で以前に述べられた。

熱可逆性ゲルを形成するための溶液の調製において、鎖間の凝集力、そして従ってゲル化は、ポリマー濃度と $[\eta]^{0.5}$ の積が0.4 (dl/g) $^{0.5}$ より高くなるように、所与の固有粘度を持つポリマーの濃度を選択することにより高めら

れ得る。もし、ポリマー濃度と $[\eta]^{0.5}$ の積が $0.5 \text{ (dl/g)}^{0.5}$ より高ければ、より好ましい結果が更に達成される。

そのような溶液から製造された目的物の性質が高められ

るのみならず、高いポリマー濃度を使用することはまた、単位時間当たり処理されるポリマーの量及び溶媒が生成物から除去され得る速度に関して有利である。上記の式中、 $[\eta]$ はポリマーの固有粘度を示し、そして次のように決定され、

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{spec}}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{t - t_0}{t_0 \cdot c}$$

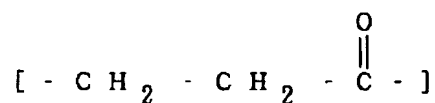
従って、流動時間 t と t_0 の間の比の意味を持ち、ここで、 t_0 及び t は、25℃でのキャピラリー粘度計中における溶媒及びポリマー含有溶液の夫々の流動時間を示す。この式中の c は、デシリットル当りのグラムで表現された m -クレゾール中のポリマー濃度の意味を持つ。

使用されるポリケトンの固有粘度は通常、 $0.5 \sim 10 \text{ dl/g}$ の範囲であるが、より高くてもよい。今発見された方法において使用されるために大いに適したポリケトン、 $1.2 \sim 8 \text{ dl/g}$ の範囲、とりわけ $1.2 \sim 4.5 \text{ dl/g}$ の範囲の固有粘度を有する。本発明において、使用のために非常に適切なポリケトンは、 $1.2 \sim 2.5 \text{ dl/g}$ の範囲に固有粘度を有する。推定される分子量 (M_w) (モル当りのグラム) と、本明細書において使用される固有粘度との間の関係は、次の式、即ち

$$[\eta] = 1.0 \times 10^{-4} \times M_w^{0.85}$$

により確立され得る。

ポリケトンポリマーは、次式、即ち



に従う交互する一酸化炭素単位とエチレン単位から主としてなる。

一酸化炭素単位とエチレン単位に加えて、このポリマーは少量の他の単位、例

えばプロピレン基を含んでよい。また、他の物質が、例えば熱及び／又は酸化特性、及び／又は他のポリマー及び／又は繊維特性を改善するために、混合されてよい。ポリケトンポリマーの調製のために、次の欧州特許公報、即ち第121, 965号、第222, 454号、第227, 135号、第228, 733号、第229, 408号、第235, 865号、第235, 866号、第239, 145号、第245, 893号、第246, 674号、第246, 683号、第248, 483号、第253, 416号、第254, 343号、第257, 663号、第259, 914号、第262, 745号、第263, 564号、第264, 159号、第272, 728号、及び第277, 695号が参照される。

もし、ポリマー溶解温度が請求の範囲に記載された温度より低いところの溶媒が使用されるなら、溶媒を除去することなしに、永久に配向され得る所望の熱可逆性ゲルを調製することは不可能である。そのような溶媒を使用することは、満足の溶媒を用いて調製されたゲルに特性においてずっと接近している熱可逆性ゲルをもたらすであろう。そして、そのことは、なかんずく、溶媒が得られた生成物か

ら抽出なしに除去され得ないことを意味し、そして得られる溶液中のポリマー濃度は、今発見されたと同じ高さであることはできない。

今発見された方法は、ポリマーが通常の紡糸操作条件下での冷却、例えば通常の冷却速度により結晶化されるという重要な利点を持っている。ところが一方、従来公知の方法は、抽出剤が所望のポリマー結晶化を実行するために採用されることを常に要求した。本発明のおおいに好ましい実施態様において、ポリマーは通常の紡糸条件下において室温まで冷却することにより結晶化される。ポリマーは押出し物の冷却により結晶化される故に、例えば形成された熱可逆性ゲルを延伸することにより、分子鎖を直接的に配向することができる。非常に多くの場合に、本発明に従う溶媒を使用することは、抽出剤の助けによる溶媒抽出を無用にする。従って、形成された熱可逆性ゲルは、押出機から出された直後に、任意的に初めに低い張力下にあるいは実質的無張力下に、熱源を通過された後に、延伸され得ることが分かった。従って、好ましい実施態様は、溶媒の少なくとも50

%が、押し出された生成物から抽出以外の手段により除去されるところの該発明に従う方法中に見出される。

本発明に従って採用されるべき溶媒は、373 K未満の融点を持つ。もし、融点が比較的高ければ、溶媒結晶化及びポリマー結晶化は冷却すると干渉を受けるであろう。このことは、得られるべき繊維の機械的性質の実質的な劣化

を引き起こす。従って、本発明に従う適切な溶媒の融点は、373 Kより低く、より好ましくは318 Kより低いであろう。得られた繊維の性質は、溶媒の融点が低くなるにつれて改善されることが分かった。2-メトキシフェノール、2-ヒドロキシプロピオンフェノン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、アンヒドロエリトリトール、チオジエチレングリコール、5-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-オキサゾリジノン、N-ホルミルピペリジン、ジメチルフタレート、ベンジルアルコール、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクタム、ジメチルスルホキシド、エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートから成る群からの少なくとも一つの成分を含む溶媒がおおいに適切であると考えられる。とりわけ、これらの溶媒は毒性がなくあるいは非常に低い毒性であり、かつポリマー分解を生じない故に、そしてポリマーが溶解する温度は好ましい範囲にある故に、これらの溶媒が適していると考えられる。

この観点において、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ベンジルアルコール、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクタム、ジメチルフタレート、及びジプロピレングリコールから成る群からの少なくとも一つの成分を含むところのそれらの溶媒が、特に重要である。とりわけ、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及びベンジルアルコールが、一つ又はそれ以上の他の物質と組み合って又は組み合わずして、おおいに適切な溶媒であるこ

とが分かった。このように、使用されるべき溶媒は、上記の成分の一つ又はそれ以上からなつてよく、しかしまた、他の成分を含んでもよい。重要なことは、混合物が請求の範囲において与えられるような溶媒のための規準を満足し続けるこ

とである。

実際の実施において、おおくの溶媒が使用のためにあまり適していないことが分かった。そのような物質の実際の使用に関して適切であると考えられる規準が以下に掲げられる。即ち、適切とみなされる溶媒は、低い毒性でなければならず、及び／又は殆どあるいは全く刺激を生じないものでなければならない。従って、それらの取扱いはいかなる追加的手段も必要としない。その理由のために、実質量のフェノールを含む溶媒は、本発明に従う使用のために適切でない。

また、経済的理由のために、溶媒は、比較的低価格であるべきである。加えて、それらはポリマーに関して化学的に不活性であるべきである。例えば、高められた温度において、安息香酸とアニリンはポリケトンポリマーを分解することが分かった。更に、溶媒の助けにより調製された溶液は、連続する紡糸操作を容易にするために、再現性がなければならないであろう。

本発明の方法に従う溶液は、温度を上昇しつつ溶媒とポリマーの密接な混合により上記の濃度に調製されることができ、次に溶液の押し出し成形が続けられる。このように、溶液の調製は、混練装置にポリマーと溶媒を供給すること、

そして次に、高められた温度で混合物を押出し板を通して押出すために紡糸ポンプを使用する形態をとることができる。溶液が押出される温度は好ましくは453 Kを超えるが、ポリマー分解温度より低い。ポリマー及び溶媒は、混練装置自体中で混合されてよく、あるいは予め混合され、得られた混合物、即ち懸濁物は続いて混練装置に通されてもよい。溶液は、ポリマーが溶解する温度まで又はそれを超えて混合物を加熱することにより得られる。この温度は、ポリマーの実質的な熱分解がある温度より低くなければならない。実際の使用に適した方法は、混練装置中における主たる操作圧力での溶媒の沸点より低く、かつこの操作圧力での溶媒中におけるポリマーの溶解点より高い温度を選択することにより見出される。とりわけ、約453～513 Kの範囲の温度が、使用される溶媒に依存して採用される。

溶液の重量に対して70重量%を超えかつ95重量%までさえのポリマー濃度を含む溶液を調製するための実用に非常に適した一の方法によれば、高い機械的

剪断速度で混合及び混練を混合物に受けさせるために、ポリマー及び溶媒は、一つ又はそれ以上のスクリーを備える混練装置に供給される。単軸押出機又は他の高剪断混練機が非常に良好に適用され得るけれども、とりわけ、使用される混練装置は二軸押出機である。そのような混合手段において、混合物は混合され、そして加熱され、並びに搬送される故に、とりわけ、二軸押出機の使用が有利と考えられる。スクリ

ューの構成は短い滞留及びその滞留の間で低い分散を与えるようなものであり、これはポリマー分解を阻止するよう働き、そして得られるべき溶液の一定の品質に利するであろう。混練押出機中でのポリマーの滞留及び温度は、採用される濃度及び溶媒に関して設定され得る。例えば、約1～5分の範囲での滞留は、溶解及び押出しの両方の目的のために混合物を十分に加熱するために非常に適していたことが分かった。そのような二軸押出機を使用することは、非常に高いポリマー濃度を持つ溶液を得ることを可能にする。加えて、所望なら、100 kPaを超える圧力下で操作することができ、ここで、そのことはいかなる問題も与えない。

非常に好ましい方法によれば、混練押出機は紡糸装置に接続されており、そして得られた溶液は紡糸ポンプに直接に供給される。押出し後、溶媒は、例えば加熱管に、ホットプレートに沿ってあるいは熱空気流に溶液を通過することにより、蒸発させることによって除去され得る。

ポリマーは冷却により結晶化されるであろう。冷却は、空気冷却、水冷却、水蒸気冷却、冷却されたローラー上又は冷却液を含む浴中を通すこと、あるいは冷却手法の組合わせの形態をとることができる。

あるいは、高められた温度での押出しに次いで、押出された生成物は延伸され又はされないことができ、ここで、溶媒は、延伸プロセス自体により又は延伸中に与えられる熱により生成物から除去される。

図1は、本発明の好ましい実施態様に従う方法を示し、それは抽出剤なしに溶媒の除去を行う。(1)においてポリマーが装入され、そして(2)において溶

媒が装入される。それから両者は、443 Kを超える所望の温度まで二軸押出機(3)中で加熱される。(4)は、紡糸ポンプを示し、そして(5)は、溶液が押圧されて通過するフィルターを示す。溶液は、押出し板(6)として本明細書で言われる紡糸口金を通して押出され、そして得られた押出し物は加熱管(7)を通して導かれ、その後、分離ロール(8)を経てそして巻取機(9)の助けにより、得られた繊維はボビン上に巻き取られる。

繊維の機械的性質は、少なくとも16時間、21℃かつ65%相対湿度で調節されたフィラメントについて測定される。破壊強度(BT)、破断時の伸び(EAB)、初期モジュラス(IM)及び最終モジュラス(FM)は、引張り試験機において、単一フィラメントを破壊することにより得られる。フィラメントのためのゲージ長さは100 mmである。試料は、10 mm/分の一定の伸長速度で引き伸ばされる。

破壊強度及び破断時の伸びは、ASTM D 2256-88において定義されたような応力-歪曲線から得られる。初期及び最終モジュラスは、夫々0.2%より小さな歪及び2%より大きな歪のための最大モジュラスとして応力-歪曲線(モジュラス-歪曲線)の一次導関数から得られる。フィラメントの線密度(LD) dtexで表現され

る)は、ASTM D 1577-66において定義されているような関数共鳴周波数に基き、又はフィラメントの重量測定により計算される。

実施例 1

いくつかの物質が、本発明に従う方法のための溶媒として、それらが役に立つかどうか試験された。この目的で、以下に示されるような固有粘度を持つポリケトンポリマーが、以下に示される量の物質に加えられ、そして窒素雰囲気中でゆっくりと加熱された。ポリマーの完全な溶解、又は523 Kの温度に到達した後、得られた物質はゆっくりと冷却するために放置された。

つぎの物質が採用された。即ち、

安息香酸：沸点522 K、融点396 K、ベンジルアルコール：沸点483 K、融点258 K、 ϵ -カプロラクタム：沸点543 K、融点343 K、N-メチル

- 2 - ピロリドン：沸点475 K、融点249 Kである。

I - a

窒素雰囲気中で加熱することによりポリケトン（ $[\eta]$ 9.8）と安息香酸の2%溶液が調製された。396 Kで、安息香酸が融解された。468 Kで、ポリマーは完全に溶解した。ここで、溶液はかすかに黄色であった。冷却すると、溶液はまず曇った。そして次に、433 Kの温度で最終的に結晶化した。ここで、安息香酸及びポリマーの相分離が観察された。

I - b

ポリケトン（ $[\eta]$ 9.8）とベンジルアルコールの4%溶液が調製された。ベンジルアルコールは、すぐにポリマーを濡らす。443 Kで、ポリマーは完全に溶解し、そして透明な溶液が得られた。ポリケトン（ $[\eta]$ 1.3）とベンジルアルコールの30%溶液の調製において、ポリマーは、472 Kの温度で完全に溶解されたことが分かった。ポリマーは418 Kで結晶化した。

I - c

ポリケトン（ $[\eta]$ 9.8）と ϵ -カプロラクタムの4%溶液が調製された。カプロラクタムは353 Kで融解し、そして413 Kでポリマーを膨脹させた。503 Kで、ポリマーは完全に溶解し、そして透明な溶液が得られた。冷却すると、溶液は438 Kの温度で結晶化した。

I - d

同じ製造バッチからのポリケトン（ $[\eta]$ 1.3）とN-メチル-2-ピロリドンの二つの30%溶液が調製された。

それ自身公知の方法で、熱分析は、閉じられた容器の内容物を繰返し加熱及び冷却することにより実行された。同一に調製された溶液は、完全なポリマーの溶解のための異なる温度を持つことが分かった。二度目の溶液の加熱はより低い温度を生じ、このことはポリマーの分解を示す。最初及び二度目の加熱のために分かった温度は、夫々491 K及び483 K及び476 K及び473 Kであった。
異な

る固有粘度 ($[\eta] = 8.4$) のポリケトンを用いてこの試験を繰り返すことは、他の温度における同様の範囲を示した。これらの結果は、十分に再現し得る品質のN-メチル-2-ピロリドンとポリケトンのポリマー溶液の調製が非常に可能性があるとは思われないぐらい、バラバラである。

これらの実施例は、安息香酸が本発明の方法に従う繊維の調製のために適切な溶媒ではないことを既に示す。N-メチル-2-ピロリドンの使用は、実際の実施における使用のためにそれを不適切にするところの欠点を同じく伴う。対照的に、実用におおいに適している非常に満足すべき溶液は、実施例I b及びI cに記述された溶媒の使用により調製され得る。

実施例II

溶液は、表に掲げたような分子量及び固有粘度 $[\eta]$ を持つポリケトンから調製された。ポリケトンは、一酸化炭素単位とエチレン単位からなり、そして安定剤及び他の添加剤を含まなかった。

ポリマーは、粉状で、二軸押出機に装入され、そこでそれは353 Kまでゆっくりと加熱された。この温度(353 K)のポリマーに、溶媒が添加された。その後、混合物は、押出機の混練動作及びポリマーが溶解する温度より高く設定されている適切な温度により溶解された。この温度は、プロピレンカーボネート溶液のために493 Kであり、ベンジルアルコールのために458 Kであり、そしてプロ

ピレンカーボネート/レゾルシン混合物のために453 Kであった。押出機のヘッドに、直径4 mmの二つの円形オリフィスを持つ紡糸口金があった。成形されたストランドは、三つの水冷ローラー上で直ちに冷却され、そして次に約3 mmのペレットに切られた。

迅速な冷却は、溶媒を溶液中に保持されるようになし、その結果としてペレットの形の固体状の溶液が得られた。

この方法において、次の溶液が調製された。

表 1

溶 媒	測定濃度	M w [kg/kmole]	$[\eta]$ [dl/g]	$c \cdot [\eta]^{0.5}$ [dl/g] ^{0.5}
1. プロピレンカーボネート	0.25	561 000	7.7	0.6937
2. プロピレンカーボネート	0.17	561 000	7.7	0.4717
3. プロピレンカーボネート	0.33	485 000	6.8	0.8605
4. レゾルシン／プロピレン カーボネート35/65	0.25	468 000	6.6	0.6422
5. - - -	0.275	561 000	7.7	0.763
6. - - -	0.30	561 000	7.7	0.8324
7. プロピレンカーボネート	0.25	561 000	7.7	0.6937
8. ベンジルアルコール	0.20	410 000	5.9	0.4858
9. ベンジルアルコール／プロピレン カーボネート75/25	0.18	561 000	7.7	0.4994

実施例III

実施例II中の溶液1及び8から作られたペレットは、夫

々直径250 μ mの26個の円形オリフィスを持つ口金板を備えた口金をその出口に持つ単軸押出機に供給された。溶液は押し出され、そして形成された押し出し物は空気冷却により結晶化された。得られた固体状フィラメントは水で洗浄され、そして次に、509 Kに加熱されたつやけしのクロムメッキされたピン及び二つ又は三つの34 cm長の加熱されたプレート上で延伸された。紡糸された繊維の延伸比、加熱されたプレートの温度、及び繊維に見出された機械的性質は、表II及び表IIIに与えられている。

表 II

溶液番号	延伸比	プレート温度 [K] 1/2	LD [dtex]	BT [mN/tex]	EAB [%]	IM [N/tex]	FM [N/tex]
1	13.0	518/522	15.6	950	5.3	16	22
1	13.0	518/522	16.8	1000	5.9	15	22
1	13.0	518/522	15.3	1100	5.6	18	24
1	11.1	518/522	17.7	1280	7.7	14	20
1	11.1	518/522	18.4	1210	7.2	14	21
1	11.1	518/522	15.6	1320	7.3	15	22

LD : 線密度、BT : 破壊強度、EAB : 破断時の伸び、

IM : 初期モジュラス、FM : 最終モジュラス

測定された溶液1の濃度は0.34であった。その濃度と $[\eta]^{0.5}$ の積は従って、0.9435 (dl/g)^{0.5}であった。

表 III

溶液番号	延伸比	プレート温度 [K] 1/2/3	LD [dtex]	BT [mN/tex]	EAB [%]	IM [N/tex]	FM [N/tex]
8	10.2	519	22.6	870	7.6	9.6	14
8	11.2	519/526	17.9	880	6.4	12	17
8	13.0	519/529	14.8	1230	5.6	18	26
8	13.0	519/529	18.7	980	5.7	15	21
8	14.6	519/526/528	19.0	1000	4.9	17	24
8	14.6	519/526/528	15.7	960	5.1	16	22

LD : 線密度、BT : 破壊強度、EAB : 破断時の伸び、

IM : 初期モジュラス、FM : 最終モジュラス

溶液8の測定された濃度は0.29であった。その濃度と $[\eta]^{0.5}$ の積は0.7 (dl/g)^{0.5}であった。

実施例IV

実施例II中に述べられた方法が、実施例IIの溶液9から繊維を調製するために使用され、但し、この時得られたフィラメントは、ホットプレート上で延伸されず、498 Kの温度の熱炉中で一段階で延伸された。得られた生成物の性質は表IVに掲げられている。

表 IV

延 伸 比	LD [dtex]	BT [mN/tex]	EAB [%]	IM [N/tex]	FM [N/tex]
14.4	15.3	760	5.6	12	16
14.4	15.3	680	4.6	13	17
9.3	29.6	550	5.6	10	11
18.3	12.5	750	4.5	16	19
13.3	15.2	770	5.3	14	17
13.3	15.4	710	4.5	15	18

LD : 線密度、BT : 破壊強度、EAB : 破断時の伸び、

IM : 初期モジュラス、FM : 最終モジュラス

実施例V

ポリケトンポリマーとベンジルアルコールの溶液は、二軸押出機に2.93の固有粘度を持つ粉末ポリケトンと溶媒を装入することにより調製された。温度は最初の押出し領域において378 Kであり、そして最後の領域において453 Kであった。押出機の混練動作及び453 Kまでの加熱は、ポリマーを完全に溶解させた。押出機中でのポリマーの滞留時間は約3分間であった。押出機の出口に、溶液が通過されるところの200 μ mの10個のオリフィスを持つ紡糸口金があった。押出しプロセス中の溶液の温度は458 Kであり、使用された圧力は7200 kPaであった。成形された押出し物は加熱された管 ($T=498$ K) を通し、そしてたくさんのガイドバーに沿って通過され、

そしてボビン上に巻き取られた。このボビンからの繊維は、ホットプレート上で延伸されずに、加熱された炉中で一又は二段階において延伸された。延伸配置の最後に、形成された繊維が巻き取られるところのボビンがあった。

測定された溶液中のポリケトンの濃度は0.50であった。その濃度と $[\eta]$ ^{0.5}の積は0.86 (dl/g)^{0.5}であった。

延伸条件及び得られた生成物の機械的性質は表V中に掲げられている。

表 V

延伸比	炉温[K]	LD ¹⁾ [dtex]	BT ¹⁾ [mN/tex]	EAB ¹⁾ [%]	IM ¹⁾ [N/tex]	FM ¹⁾ [N/tex]
2	373	372.0	68	31	0.8	0.5
4	373	171.0	283	9.5	3.1	3.5
4	373	138	350	9.3	4.3	4.9
4	498	95	440	10.3	4.7	6.1
6	473	100	430	6.1	6.7	9.2
6	498	91.6	530	6.68	7.4	9.7
6	523	93.5	737	8.14	7.9	11.8
8.1	313/498	46.9	631	5.83	10.1	13.6
8.1	523	74	910	6.81	11.7	17.0
10	313/523	32	970	6.1	13.0	20.0

LD : 線密度、BT : 破壊強度、EAB : 破断時の伸び、

IM : 初期モジュラス、FM : 最終モジュラス

1) : 10回の測定の平均値が与えられている。

実施例VI

1. 35の固有粘度を持つ微細な固体状のポリケトン粉末とプロピレンカーボネートの混合物が、ブラベンダー混合機を用いて室温で調製された。おおよそ15gの全重量を持つ混合物が、100rpmのスクリー速度で少なくとも15分間均一にされた。

そのように得られた試料の3gが、25cm×35cmの二つのアルミニウム

キャリア間でフィルムに圧縮成形された。高められた温度での圧縮中、ポリマー溶液が形成された。圧縮成形手順が完了した後、アルミニウムキャリアを含むフィルム試料は、圧縮機の暑い表面から取り除かれ、そして該一体物は次に、少なくとも20秒間金属基盤上の冷たい銅板を用いて圧縮されることにより冷却された。

得られたフィルムは、0.08~0.1mm(厚さ)×2mm(幅)×30mm(長さ)のサイズを持つストランドに切断された。ストランドのいくつかは、延伸される前にアセトンで洗浄された。ストランドの調製のための条件は表VI中に掲げられている。ストランドは熱炉中で一段階において延伸された。延伸条件及び得られた生成物の性質は表VII中に掲げられている。

表 VI

ストランド 番 号	ポリケトン 濃 度	予備負荷 (10 s.) [kN]	負荷 [kN]	負荷時間 [s]	温 度 [K]	ストランド 洗 浄
1	0.71	20	20	90	493	無
2	0.71	20	20	90	493	無
3	0.71	20	20	90	493	有
4	0.71	20	20	90	493	無
5	0.83	30	30	90	513	有

表 VII

ストランド 番号	延伸比	温度 [K]	延伸速度 [mm/sec]	BT [mN/tex]	IM [N/tex]	FM [N/tex]
1	6	498	10	460	6.1	8.0
2	7	498	5	440	6.4	8.6
3	6	508	10	200	4.4	6.0
4	6	508	10	380	5.0	8.0
5	6	235	20	230	4.8	7.1

B T : 破壊強度、I M : 初期モジュラス、F M : 最終モジュラス

濃度と $[\eta]^{0.5}$ の積は従って、0.71 のポリケトン濃度を持つ混合物に関して0.82 (dl/g) $^{0.5}$ であり、そして0.83 のポリケトン濃度を持つ混合物に関して0.96 (dl/g) $^{0.5}$ であった。

繊維の調製のために、該混合物を使用することがまた可能である。高められた温度、例えば513 Kで、おおよそ1000 μ mのキャピラリーを通してこれらの混合物を押出すことは、高められた温度での延伸後に、延伸されたストランドの機械的性質と同様又はそれより良好な機械的性質を示すところの繊維を製造するであろう。

比較例 1

溶液は、310,000 g/モルの分子量及び4.66の固有粘度 $[\eta]$ を持つポリケトンから、溶媒として乾燥プロピレンカーボネートを用いて調製された。ポリマーは、溶液中においてポリマーの15重量%を与えるような量で加えられた。ポリマー濃度と $[\eta]^{0.5}$ の積は従って、0.32 (dl/g) $^{0.5}$ であった。

ポリケトンポリマーは、一酸化炭素単位とエチレン単位から成っており、そして安定剤又は他のいかなる添加剤も含まなかった。溶液は、493 Kまで窒素雰

雰囲気下で攪拌されたビーカー中で溶媒及びポリマーを加熱することにより調製された。溶解のために必要な時間は120分間であった。形成された溶液は、483 Kで、紡糸機中の夫々300 μ mの直径の六つの紡糸オリフィスを通過された。紡糸口金板の下方10 mmに、250 Kのアセトンを入れられた抽出又は凝固浴があり、そしてそれを成形された押出し物が通過された。次に、溶媒のない繊維が、張力をかけられて、一つ又はそれ以上のホットプレート上を通過されることにより延伸され、そして巻き取られた。

機械的性質の測定は、表A 1中に掲げられた結果を与えた。

表 A 1

延伸比	プレート 温度[K]	LD [dtex]	BT [mN/tex]	EAB [%]	IM [N/tex]	FM [N/tex]
8	513	12.8	430	11.3	5	5
10	513	11.1	570	8.9	6	8
12	513	8.7	730	7.2	9	13
14	513	7.2	840	6.7	12	15

LD : 線密度、BT : 破壊強度、EAB : 破断時の伸び、

IM : 初期モジュラス、FM : 最終モジュラス

比較例 2

溶液は、640,000 g/モルの分子量及び8.62の固有粘度 $[\eta]$ を持つポリケトンから、溶媒として乾燥プロピレンカーボネートを用いて調製された。ポリマーは、溶液中においてポリマーの8重量%を与えるような量で加えられた。ポリマー濃度と $[\eta]^{0.5}$ の積は従って、 $0.08 \times 2.93 = 0.23$ (dl/g) $^{0.5}$ であった。

溶液は、窒素雰囲気下で攪拌された閉じられた溶解容器中で493 Kまで溶媒及びポリマーを加熱することにより調製された。溶解のために必要とされた時間は、60分間であった。形成された溶液は、483 Kで、紡糸機中の500 μ m

の直径の単一の紡糸オリフィスを通過された。紡糸口金板の下方10mmに、248Kのアセトンを入れ

られた抽出又は凝固浴があり、そしてそれを成形された押し物が通過された。次に、溶媒のない繊維が、張力をかけられて、一つ又はそれ以上のホットプレート上を通過されることにより延伸され、そして巻き取られた。

機械的性質の測定は、表A2中に掲げられた結果を与えた。

表 A 2

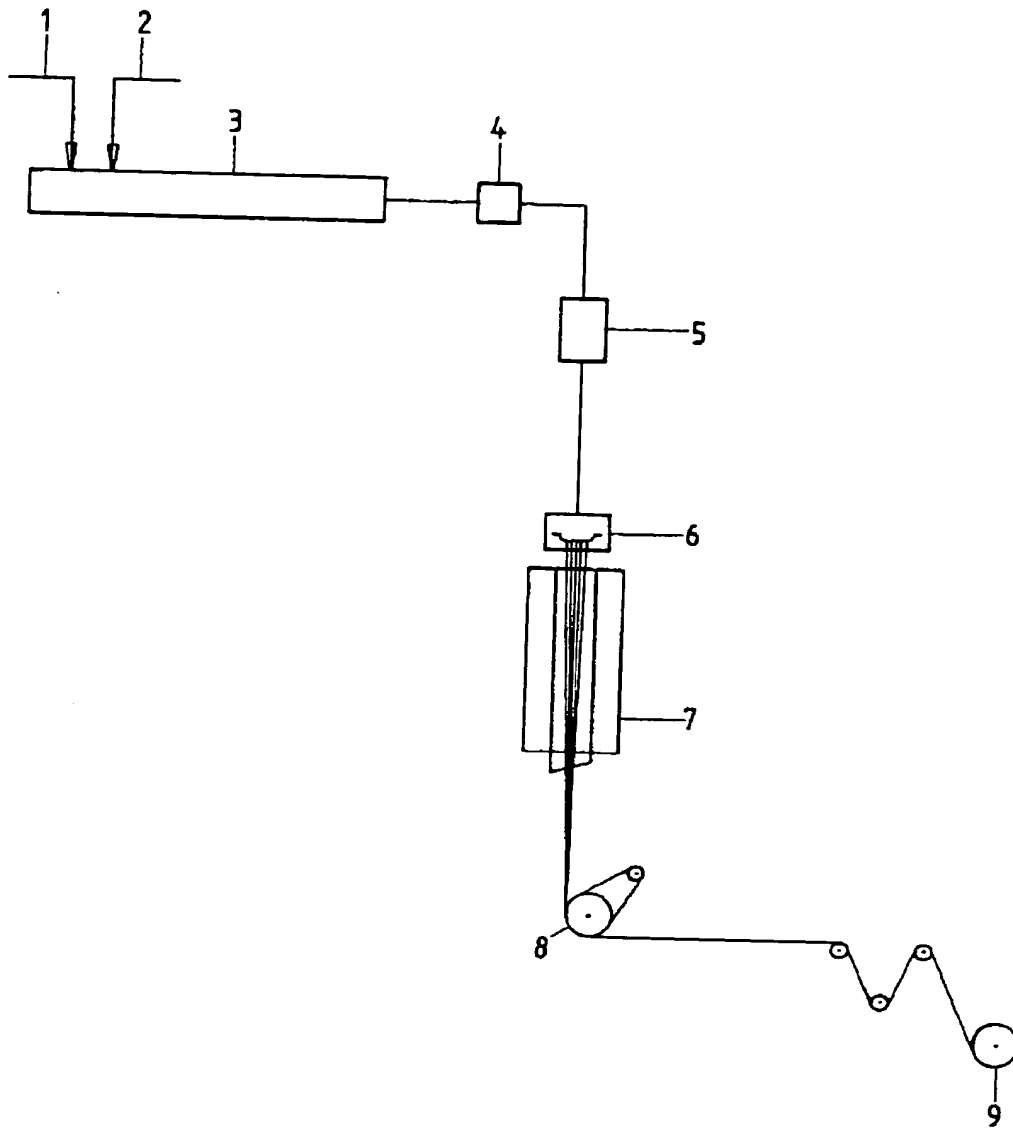
延伸比	プレート 温度[K]	LD [dtex]	BT [mN/tex]	EAB [%]	IM [N/tex]	FM [N/tex]
8	473	24.9	370	9.2	4	5
12	473/498	16.1	540	8.5	6	7
15	473/503	9.9	770	7.2	10	13
18	473/503	12.5	610	7.8	8	10
20	473/503	8.6	780	6.5	12	15
23	473/503	8.6	880	6.7	12	16
26	473/508	9.6	840	7.4	12	15

LD : 線密度、BT : 破壊強度、EAB : 破断時の伸び、

IM : 初期モジュラス、FM : 最終モジュラス

【図1】

FIG. 1



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/EP 94/00061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 D01F6/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,92 10524 (DSM N.V.) 25 June 1992 cited in the application see claims 1,5	1-12
A	WO,A,90 14453 (STAMICARBON B.V.) 29 November 1990	
A	EP,A,0 456 306 (AKZO N.V.) 13 November 1991	
A	EP,A,0 360 358 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 28 March 1990	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 1994

Date of mailing of the international search report

28.04.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2210 EV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3036

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/EP 94/00061

Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9210524	25-06-92	NL-A- 9002666	01-07-92
		EP-A- 0513304	19-11-92
		JP-T- 5504371	08-07-93
WO-A-9014453	29-11-90	NL-A- 8901253	17-12-90
		AU-A- 5733590	18-12-90
		EP-A- 0472530	04-03-92
		JP-T- 4505344	17-09-92
		US-A- 5281692	25-01-94
EP-A-0456306	13-11-91	AU-B- 636485	29-04-93
		AU-A- 7644591	14-11-91
		CN-A- 1056545	27-11-91
		JP-A- 4228613	18-08-92
EP-A-0360358	28-03-90	AU-B- 615338	26-09-91
		AU-A- 4158989	29-03-90
		JP-A- 2112413	25-04-90
		US-A- 5045258	03-09-91

フロントページの続き

(72)発明者 ヨンゲルデン、ゲルト、ヤン
オランダ国、6881 ダブリュジー フェル
ブ、ハベラールストラート 4